Ueber neue Synthesen

mit

Oxalsäure- und Malonsäureester.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG
ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

CARL DAIMLER
aus Stuttgart.

STRASSBURG,
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1886.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Fittig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für das meinen Arbeiten stets zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen.

Einleitung.

Unter den Hilfsmitteln für den Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen aus kohlenstoffärmeren nehmen die Verbindungen des Zinks mit Alkoholradikalen, die Zinkalkyle, eine nicht unbedeutende Stellung ein.

Diese Verbindungen wurden im Jahre 1849 von Frankland[1] bei Gelegenheit seiner Arbeiten über „die Isolirung der Radikale“ entdeckt; ihre bedeutende Reaktionsfähigkeit liess sie bereits zu einer grossen Reihe von Synthesen Verwendung finden, deren wichtigste hier kurz zusammengestellt werden sollen.

Auf Halogenalkyle wirken die Zinkalkyle in der Weise ein, dass sich Kohlenwasserstoffe bilden; diese Methode wurde jedoch nur zur Darstellung tertiärer[2] und ungesättigter[3] Kohlenwasserstoffe angewandt.

Aehnlich verhalten sich andere Halogenverbindungen, z. B. halogensubstituirte Aether[4].

---

[1] Ann. 71. 214.

[2] Lwow. Z. 1870. 520; 1871. 257. etc.

[3] Würtz, Ann. 152. 21.

[4] Lieben u. Bauer, Ann. 123. 134; 141. 236; 145. 180; 150. 87; 178. 1.

Die Einwirkung der Zinkalkyle auf Aldehyde wurde zuerst von Rieth und Beilstein[1], ausführlicher jedoch von Wagner[2] untersucht. Zinkmethyl und Zinkäthyl liefern secundäre Alkohole, Zinkpropyl wirkt gleichzeitig reducirend auf die Aldehyde. Bei substituirten Aldehyden[3] wirkt schon Zinkäthyl ausschliesslich reducirend.

Die Ketone zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten gegen Zinkalkyle; während aus Aceton[4] durch Wasserentziehung Phoron und Mesityloxyd gebildet werden, liefern Propion und Butyron[5] mit Zink und Jodalkylen tertiäre Alkohole.

Mit Säurechloriden entstehen je nach der Dauer der Einwirkung Ketone oder tertiäre Alkohole; erstere wurden von Freund[6], letztere von Butleroff[7] zuerst so dargestellt. Diese Methode wurde von Butleroff und seinen Schülern auch auf substituirte Säurechloride[8] ausgedehnt. Auch hier geht die Reaktion nur mit Zinkäthyl und -methyl, während Zinkpropyl secundäre Alkohole gibt. Aus Succinylchlorid erhielten Wischin[9] und später Emmert und Friedrich[10] das Lakton der γ Diäthyloxybuttersäure. Henry[11] stellte mit Aethyloxalylchlorid die Diäthoxalsäure dar.

---

1 Ann. 126. 241.

2 Ann. 181. 261. Ber. 17. R. 314.

3 Garzarolli, Ann. 210. 63. 77; 213. 369; 223. 149 ff.

4 Rieth u. Beilstein, Ann. 126. 245. Pawlow. Ann. 188. 130.

5 Saytzeff, J. prakt. Ch. (2) 31. 319. Ber. 19. R. 59.

6 Ann. 118. 1.

7 Z. 1864. 385. 702; 1865. 615 etc. Ann. 144. 1.

8 Winogradoff, Ann. 191. 125. Bogomelez, Ann. 209. 70 ff. etc.

9 Ann. 143. 262.

10 Ber. 15. 1852.

11 Ber. 5. 949.

Bei Einwirkung von Zinknatrium und Jodäthyl auf Essigsäureanhydrid erhielt A. Saytzeff[1] ein Keton, Wagner[2] mit Zinkäthyl einen secundären Alkohol.

Sehr interessant ist das Verhalten einiger Ester gegen Zinkalkyle.

Frankland und Duppa[3] stellten aus Oxalsäureestern mit Zinkalkylen resp. Zink und Jodalkylen, Diäthoxalsäure und deren Homologe dar. Bei Anwendung der Jodüre von kohlenstoffreicheren[4] oder secundären[5] Alkoholen finden gleichzeitig andere Reaktionen statt.

Auf Ameisensäureester[6] wirken Zinkalkyle ähnlich wie oben unter Bildung secundärer Alkohole; während Essigäther[7] in dieser Art nicht reagirt.

In derselben Weise lässt sich in Oxalsäure- und Ameisensäureester das Radikal Allyl[8] einführen durch Behandeln mit Zink und Jodallyl, obwohl eine Zinkverbindung desselben nicht dargestellt werden kann. Zink und Jodallyl wirken auch auf Essigäther und Homologe[9] ein unter Bildung tertiärer Alkohole, mit Aceton[10] entsteht ebenfalls ein tertiärer Alkohol.

---

1 Z. 1870. 104.

2 Ber. 8. 1683.

3 Ann. 126. 109; 133. 80; 135. 25 ff.; 142. 1.

4 Frankland u. Duppa, Ann. 142. 1.

5 Markownikoff, Z. 1870. 516.

6 A. Saytzeff u. Wagner, Ann. 175. 351. S. u. Kannonikoff, Ann. 175. 374.

7 Ann. 175. 361.

8 M. Saytzeff, Ann. 185. 129. 183.

9 Sorokin, Ann. 185. 169.
Smirensky, J. prakt. Ch. (2) 25. 39 etc.

10 A. u. M. Saytzeff, Ann. 185. 151 etc.

Ausser diesen grösseren Gruppen sind noch verschiedene vereinzelte Reaktionen bekannt; auch in der aromatischen Reihe sind die Zinkalkyle zu Synthesen verwendet worden.

Die folgenden beiden Arbeiten wurden in der Absicht unternommen, das vorliegende Gebiet zu erweitern und speziell der Frankland und Duppa'schen Reaktion eine allgemeinere Anwendung zu verschaffen, als dies bisher der Fall war. Es wäre zu wünschen, dass die weitere Verfolgung der zu diesem Zweck eingeschlagenen Wege auch zur sicheren Erkenntniss des Verlaufs aller hiehergehörigen Reaktionen führte.

I.

Ueber die Einwirkung von Zink und Jodaethyl auf Malonsäureester.

Die Untersuchungen von Frankland und Duppa[1] über die Einwirkung der Zinkalkyle auf den Oxaläther gaben verschiedenen Chemikern Veranlassung, das Verhalten jener Verbindungen zu anderen Estern zu studiren. In erster Linie kamen hier die Homologen des Oxaläthers in Betracht, und es wurden auch zuerst von Claus[2] mit Bernsteinsäure- und Sebacinsäureester, später von Schmidt und Sachtleben[3] mit Malonsäureester Versuche in dieser Richtung angestellt. In allen Fällen wurde der angewandte Ester unverändert zurückgewonnen; während aber Claus die Bildung einer intermediären Verbindung des Esters mit Zink beobachtete, aus welcher Wasser den Ester regenerirte, scheint bei Schmidt und Sachtleben eine Reaktion überhaupt nicht eingetreten zu sein. Dieser Umstand ist jedenfalls durch die niedere Temperatur, die Letztere anwandten, zu erklären.

Wenn aber bei einer höheren Temperatur wirklich eine Reaktion eintritt, so fragt es sich, ob dieselbe dann so ver-

---

[1] Siehe Einleitung.

[2] Ann. 141. 49.

[3] Ann. 193. 90.

läuft, wie beim Bernsteinsäureester, oder wie beim Oxaläther, oder endlich in der Weise, dass Wasserstoff durch Alkyl substituirt wird, wie dies O. Hofmann[1] bei der Einwirkung von Zink und Jodallyl auf Acetessigäther beobachtet hat. In der That ist letzteres der Fall; während aber Hofmann ein Gemenge von Allyl- und Diallylacetessigäther erhielt, entsteht hier je nach der Menge des angewandten Jodäthyls fast quantitativ Aethyl- resp. Diäthylmalonsäureester, nach den Gleichungen:

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 2\,JC_2H_5 + Zn = C_2H_5 - CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + C_2H_6 + ZnJ_2$$

$$CH_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 4\,JC_2H_5 + 2\,Zn = (C_2H_5)_2 : C\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 2\,C_2H_6 + 2\,ZnJ_2$$

Das Zink zeigt also hier in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Natrium; in sofern unterscheidet sich diese Synthese jedoch von der Conrad'schen[2], als das Zink wohl schwerlich zuerst mit dem Malonsäureester, sondern mit dem Jodäthyl in Reaktion tritt. Wie dies geschieht, und in welcher Weise die entstehende Verbindung auf den Malonsäureester einwirkt, lässt sich theoretisch in verschiedener Weise erklären.

A. Darstellung der Monoaethylmalonsäure.

Malonsäureester und Jodäthyl wurden entsprechend den bei der Darstellung der Diäthoxalsäure angewandten Verhältnissen mit schwach amalgamirtem, granulirtem Zink am Rückflusskühler auf circa 50° erwärmt. Da innerhalb 5 Tagen keine Einwirkung stattfand, wurde die Temperatur des

---

[1] Ann. 201. 73.

[2] Ann. 204. 120 ff.

Wasserbades soweit erhöht, dass das Jodäthyl in ruhiges Sieden kam. Nach Verlauf einer Stunde trat eine rasch sehr lebhaft werdende Gasentwicklung ein, die durch die Temperatur des Wasserbads beliebig regulirt werden konnte; die Reaktionsmasse färbte sich gelblich und wurde allmählig ganz dickflüssig. Eine Analyse des Gases wurde nicht ausgeführt, dasselbe ist jedoch zweifellos Aethan. Als nach etwa fünfstündigem Erhitzen die Gasentwicklung aufhörte und alles Jodäthyl in Reaktion getreten war, wurde das Wasserbad noch einige Stunden zum Sieden erhitzt und da auch hiebei keine weitere Einwirkung mehr stattfand, wurde die Reaktion als beendigt betrachtet.

Auf Zusatz von Wasser zu dem in der Kälte krystallinisch erstarrten Reaktionsprodukt löste sich ein Theil, ohne dass hiebei Wärme- oder Gasentwicklung stattfand, auf, während sich eine ätherartige Flüssigkeit abschied, die mit Wasserdämpfen abdestillirt wurde.

Im Rückstand befand sich ausser den unveränderten Zinkstücken nur noch Jodzink und etwas Zinkhydroxyd.

Aus dem Destillat wurde durch Abheben und Ausschütteln mit Aether ein farbloses Oel erhalten, das, ohne vorheriges Trocknen destillirt, fast vollständig zwischen 200° und 210° überging. Da durch wiederholtes Fraktioniren kein constanter Siedepunkt erhalten werden konnte und eine Analyse keine brauchbaren Resultate gab, wurde der Ester direkt zur Verseifung mit einer heiss concentrirten Barythydratlösung am Rückflusskühler erhitzt. Dabei schied sich bald ein schwerlösliches, krystallinisches Baryumsalz ab, das heftiges Stossen verursachte, weshalb es bei Darstellung grösserer Quantitäten zweckmässiger ist, in mehreren Portionen oder auch nach den Angaben von Conrad[1] mit Kalilauge zu verseifen.

---

[1] Ann. 204. 135.

Nach vollständiger Zersetzung des Esters wurde von dem abgeschiedenen Salz heiss abfiltrirt und letzteres gut ausgewaschen. Aus der Lösung wurde, nach dem Ausfüllen des überschüssigen Barythydrats mittelst Kohlensäure, durch Eindampfen noch eine geringe Menge des obigen Salzes erhalten.

Zu dem Baryumsalz wurde nun allmählig heisse, verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis beim Kochen eben alles gelöst war, und dann heiss filtrirt; beim Erkalten schied sich eine grosse Menge eines krystallisirten, sauren Baryumsalzes ab. Aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen ein Gemenge desselben mit Chlorbaryum erhalten.

Ein Theil des sauren Salzes wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren für die Analyse gereinigt, das Uebrige in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure das Baryum gefällt. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und die so erhaltene, durch etwas Buttersäure verunreinigte Säure wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der bei 80° getrockneten Substanz wurde constant bei 112° gefunden und ihre Analyse ergab auf Aethylmalonsäure stimmende Zahlen.

0,2065 gr. Substanz lieferten 0,3418 gr. CO_2 und 0,1146 gr. H_2O
0,2206 gr. » » 0,3655 gr. » » 0,1216 gr. »

Berechnet für $C_5 H_8 O_4$		Gefunden	
C	45,45 %	45,13 %	45,20 %
H	6,06 »	6,15 »	6,12 »

Die Eigenschaften der Säure stimmen vollkommen mit den Angaben von Conrad und Anderen[1] überein. Sie ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Benzol und Chloroform; aus letzterem Lösungsmittel wurde sie beim

---

[1] Conrad, Ann. 204. 134. Wislicenus u. Urech, Ann. 165. 93. Tupoleff, Ann. 171. 243. Markownikoff, Ann. 182. 332.

Erkalten in feinen, weissen Nädelchen erhalten. Bei 160° zerfällt sie in Kohlensäure und Buttersäure.

Saures aethylmalonsaures Baryum.

Dieses sehr charakteristische Salz scheidet sich aus seiner heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in undeutlichen, halbkuglig gruppirten Krystallen aus, die beim Zerdrücken leicht in weisse, sich fettig anfühlende, feine Blättchen oder flache Nadeln zerfallen.

I. 0,3152 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0,1768 gr. Ba SO_4
II. 0,3068 gr. » » » 0,1720 gr. »
III. 0,3094 gr. » » » 0,1731 gr. »
IV. 0,2868 gr. » » » 0,1601 gr. »

Berechnet auf $(C_5 H_7 O_4)_2 Ba + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Ba = 32,86 %	32,96	32,95	32,90	32,85 %

Das Wasser lässt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernen; während das über Schwefelsäure getrocknete Salz zwischen 90° und 100° völlig constant bleibt, beginnt es ganz wenig über 100° bereits unter Kohlensäureabspaltung in buttersaures Baryum sich zu zersetzen.

Bei Analyse I wurde vor dem Behandeln mit Schwefelsäure so lange auf 130° erhitzt, bis das anfangs rasch abnehmende Gewicht wieder constant wurde.

0,3152 gr. saures äthylmalonsaures Baryum lieferten so 0,2142 gr. buttersaures Baryum; daraus 0,1768 gr. Ba SO_4

Berechnet auf $(C_4 H_7 O_2)_2 Ba$	Gefunden
Ba 48,41 %	48,50 %

Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz theilweise beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung.

Neutrales aethylmalonsaures Baryum.

Dasselbe wurde aus dem reinen sauren Salz dargestellt, indem die kalt gesättigte Lösung des letzteren mit einer ebenfalls kalten Barythydratlösung möglichst genau neutralisirt wurde.

War hiebei vorsichtig verfahren worden, so blieb die Lösung vollkommen klar; bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbad schied sich wenig unter 100° das Baryumsalz rasch in feinen, prismatischen Kryställchen aus, die sich beim Erkalten nicht wieder lösten. Bisweilen erfolgte die Ausscheidung schon in der Kälte, besonders bei zu starker Concentration. In der siedenden Lösung bleibt nur wenig von dem Salz zurück.

I. 0,4000 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3386 gr. $BaSO_4$
II. 0,3118 gr. » » 0,2640 gr. »

Berechnet auf $C_5H_6O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden I.	II.
Ba =	49,64 %	49,78	49,77 %

Das Salz gibt sein Wasser bei 200° noch nicht ab.

Tupoleff[1] gibt an, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt ein leichtlösliches Salz in kleinen, prismatischen Krystallen ohne Krystallwasser erhalten zu haben; seine Analysen stimmen jedoch vollkommen mit den obigen und es gelang mir auch auf keine Weise, ein anderes neutrales Baryumsalz, als das beschriebene, zu erhalten.

Aethylmalonsaures Silber.

Das Silbersalz wurde durch genaues Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silber

---

[1] Ann. 171. 247.

als weisser flockiger Niederschlag erhalten. Seine Eigenschaften stimmen vollkommen mit den Angaben von Conrad[1] und von Markownikoff[2]. Es ist in heissem Wasser etwas leichter löslich, als in kaltem und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Zur Analyse wurde das durch Fällung erhaltene, gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete Salz verwendet.

I. 0,2669 gr. Substanz lieferten 0,1663 gr. Ag
II. 0,2256 gr. » » 0,1406 gr. »

Berechnet auf $C_5 H_6 O_4 Ag_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag = 62,43 %	62,31	62,32 %

0,2196 gr. Substanz gaben 0,1412 gr. CO_2 und 0,0352 gr. H_2O

Berechnet auf $C_5 H_6 O_4 Ag_2$	Gefunden
C = 17,34 %	17,53 %
H = 1,73 »	1,82 »

Da der bei der Reaktion erhaltene Ester bei der Analyse keine stimmenden Resultate gegeben hatte, andererseits aber ausser Aethylmalonsäure und geringen Mengen aus dieser entstandener Buttersäure keine weitere Säure erhalten worden war, so wurde nochmals eine grössere Quantität des Esters dargestellt, um seine Verunreinigungen kennen zu lernen. Da sich zum Entwässern des Esters Chlorcalcium nicht wohl verwenden lässt, so wurde er wiederholt mit wasserfreiem Kaliumcarbonat behandelt und dann sorgfältig fraktionirt. Nach etwa 10maligem Durchfraktioniren waren die je innerhalb zwei Graden übergehenden Antheile fast dieselben geblieben, wie anfangs, so dass weiteres Destilliren

---

[1] Ann. 204. 137.
[2] Ann. 182. 333.

erfolglos schien; es wurde deshalb nun jede Fraktion für sich mit Barythydrat verseift und auf Säure verarbeitet.

Von dem grössten Antheil (204—206°) wurde zuvor eine Probe zur Analyse entnommen.

0,1659 gr. Substanz gaben 0,3474 gr. CO_2 und 0,1274 gr. H_2O

Berechnet auf $C_9 H_{16} O_4$		Gefunden
C =	57,44 %	57,14 %
H =	8,51 »	8,56 »

Bei jeder Fraktion wurde das durch Verseifen erhaltene Baryumsalz wie oben in das saure Salz übergeführt:

Die erste Krystallisation lieferte nur Aethylmalonsäure neben wenig Buttersäure.

Aus der Mutterlauge wurden durch wiederholtes Eindampfen weitere Krystallisationen erhalten; diese lieferten Aethylmalonsäure mit zunehmenden Mengen Buttersäure.

Die letzten Mutterlaugen wurden direkt zersetzt und gaben neben Aethylmalonsäure und Buttersäure bei den niedrigeren Fraktionen geringe Mengen von Malonsäure; bei den höheren von Diäthylmalonsäure.

Die Verunreinigungen des Esters bestanden also hauptsächlich aus Wasser, sowie etwas Malonsäureester und Diäthylmalonsäureester. Die Menge dieser beiden ist jedoch so gering, dass sie in den meisten Fällen vernachlässigt und der zwischen 200—210° übergehende Ester als rein betrachtet werden kann; die Ausbeute an demselben betrug stets 85—90 % der theoretischen.

Um noch den Einfluss der Temperatur festzustellen, wurden gleichzeitig 2 Versuche mit je 20 grm Malonsäureester angestellt. Bei dem einen wurde während der ganzen

auer der Reaktion die Temperatur so hoch gehalten, als es die Umstände erlaubten; nach 5 Stunden war dieselbe beendigt.

Bei der zweiten wurde nach dem Eintritt der Gasentwicklung mit dem Erwärmen gänzlich aufgehört; nach 5tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Masse ebenfalls fest geworden und das Jodäthyl verschwunden.

Reaktionsprodukt und Ausbeute waren in beiden Fällen dieselben.

B. Darstellung der Diaethylmalonsäure.

Zur Darstellung der Diäthylmalonsäure wurde ebenso verfahren, wie bei der Aethylmalonsäure, nur dass hiezu die doppelte Menge Jodäthyl, also 4 Moleküle auf 1 Molekül Malonsäureester, verwendet wurde.

Nach einer Stunde trat ebenfalls Gasentwicklung ein, die 6—8 Stunden andauerte und nach deren Beendigung das Wasserbad noch einige Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde das weisse krystallinische Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, der abgeschiedene Ester mit Wasserdämpfen überdestillirt und abgehoben. Bei der Destillation ging er bis auf wenige Tropfen constant bei 222° (unkorr.) über; die Analysen desselben gaben jedoch ebensowenig stimmende Resultate, wie beim Monoäthylmalonsäureester.

Durch wiederholtes Behandeln mit wasserfreiem kohlensaurem Kali und sorgfältiger Destillation, verbesserten sich die Resultate allmählig; nach 3maliger Wiederholung dieser Operationen wurden folgende Zahlen erhalten :

0,1583 gr. Substanz gaben 0,3523 gr. CO_2 und 0,1322 gr. H_2O

Berechnet auf C_{11} H_{20} O_4		Gefunden
C =	61,11 %	60,70 %
H =	9,26 »	9,28 »

Der Ester wurde wie oben mit Barythydrat verseift, was in diesem Falle eine bedeutend längere Zeit in Anspruch nimmt. Nach vollständiger Zersetzung wurde von dem abgeschiedenen Baryumsalz heiss abfiltrirt und aus der Lösung nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats noch etwas davon erhalten. Dasselbe wurde hierauf in der nöthigen Menge heisser verdünnter Salzsäure gelöst, um wie bei Aethylmalonsäure ein saures Salz zu erhalten. Die Lösung blieb jedoch vollkommen klar, weshalb das Baryum direkt mit Schwefelsäure gefällt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers rasch erstarrende Säure wurde aus Chloroform umkrystallisirt, aus dem sie sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in dünnen, durchsichtigen Prismen ausscheidet, die an der Luft rasch in feine, weisse Nadeln zerfallen.

I. 0,1921 gr. bei 80-90° getrockneter Substanz gaben 0,3679 gr. CO_2 0,1303 gr. H_2O

II. 0,1680 gr. » » » » 0,3228 gr. CO_2 0,1137 gr. H_2O

Berechnet auf C_7 H_{12} O_4		Gefunden I.	Gefunden II.
C =	52,52 %	52,21	52,38 %
H =	7,50 »	7,55	7,52 »

Die Eigenschaften der Säure stehen mit den von Conrad[1] für die Diäthylmalonsäure angegebenen durchaus im Einklang; sie ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in kaltem Chloroform. Sie schmilzt bei

[1] Ann. 204. 138.

125° (unkorr.) und zerfällt bei 170—180° in Kohlensäure und Diäthylessigsäure.

Wiederholte Versuche, aus dem neutralen Baryumsalz ein dem äthylmalonsauren entsprechendes saures Salz darzustellen, waren erfolglos. Die Lösung in der nöthigen Menge verdünnter heisser Salzsäure blieb beim Erkalten stets klar; beim Eindampfen schied sich neutrales Salz ab, in der Lösung blieb diäthylmalonsaures und diäthylessigsaures Baryum zurück.

II.

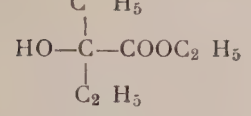
Ueber die Einwirkung von Zink und Monochloressigsäureaether auf Oxalsäureaether.

Gleichzeitig mit den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen unternahm ich, von der Frankland und Duppa'schen Synthese ausgehend, noch Versuche in einer zweiten Richtung. Während nämlich bisher nur die Einwirkung von Zink und Jodalkylen auf Oxaläther studirt war, versuchte ich, diese Reaktion auch auf Halogenfettsäuren resp. deren Ester auszudehnen.

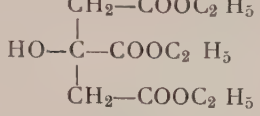
Die Einwirkung des Zinks und der Metalle überhaupt auf halogensubstituirte Säuren und Ester ist verhältnissmässig noch wenig untersucht, soviel geht aber aus den einschlägigen Arbeiten hervor, dass dieselbe, namentlich bei den Halogenessigsäuren, keine so einfache ist, wie bei den Halogenalkylen. Da aber auch bei den Acetessigester- und Malonsäureestersynthesen die Jodalkyle durch Halogensäureester ersetzt werden können, so war diese Möglichkeit auch hier nicht ausgeschlossen.

Bei völliger Analogie mit der Reaktion von Frankland und Duppa war zu erwarten, dass durch Einwirkung von zwei Molekülen Chloressigäther und Zink auf Oxaläther, wie die folgenden Formeln zeigen, Citronensäureäther gebildet werde:

Diaethoxalsäureester.



Citronensäureester.



Diese Synthese entspräche der von Liebig[1] beobachteten Spaltung der Citronensäure in 1 Mol. Oxalsäure und zwei Mol. Essigsäure beim Schmelzen mit Kali.

Die Reaktion verläuft jedoch nicht in der gehofften Weise; man erhält neben einer grossen Menge syrupförmiger Produkte eine krystallisirte Verbindung. Ich habe bis jetzt nur diese letztere näher untersucht; dieselbe ist, wie ich hier gleich vorausschicken will, sehr wahrscheinlich der Aethylester einer Di-keto-adipinsäure, für den ich den kürzeren Namen Ketipinsäureester vorschlagen möchte.

Darstellung und Eigenschaften des Ketipinsäureesters.

Als zweckmässigstes Verfahren zur Darstellung des Ketipinsäureesters empfiehlt sich das folgende:

Oxalsäureäthylester und Monochloressigsäureäthylester im Verhältniss von 1 Molekül des ersteren auf 2 Moleküle des letzteren, werden mit so viel schwach amalgamirtem, granulirtem Zink zusammengebracht, dass die Flüssigkeit möglichst vollständig mit demselben in Berührung ist und sodann auf dem Wasserbad am Rückflusskühler längere Zeit auf 80-90° erwärmt.

Der Eintritt und die Dauer der Reaktion sind nicht immer dieselben und besonders auch von der Beschaffenheit des Zinks abhängig, doch beginnt meist schon nach einigen Stunden die Masse, sich zu färben und dickflüssiger zu werden.

---

[1] Ann. 26. 158.

Gleichzeitig bildet sich eine leichtflüchtige, farblose Flüssigkeit, die sich im Kühler condensirt und die den (bekannten) Geruch und Siedepunkt des Essigäthers besitzt.

Etwa drei Tage nach dem Eintritt der Reaktion, wobei das Wasserbad schliesslich zum Sieden erhitzt wird, ist dieselbe beendigt; das dunkelbraune Reaktionsprodukt ist in der Wärme kaum mehr beweglich und erstarrt in der Kälte zu einer harten, colophoniumartigen Masse. Mit Wasser zerfällt dieselbe ohne Gas- oder Wärmeentwicklung in einen hellbraunen amorphen Körper; da diese Einwirkung aber nur oberflächlich stattfinden kann, so muss vor dem Zusatz von Wasser der Kolben sammt Inhalt im Mörser zerstossen werden. Das durch das Wasser abgeschiedene Produkt wird von den unangegriffenen Zinkstücken möglichst abgeschlemmt und durch Dekantiren und Absaugen von der wässrigen Lösung, die in der Hauptsache Chlorzink und Essigäther enthält, getrennt. Dasselbe ist eine salzartige Zinkverbindung; beim Behandeln mit Salzsäure bleibt ein gelber flockiger Körper zurück, der durch Abfiltriren von der wässrigen Lösung getrennt werden kann. Es ist jedoch zweckmässiger, sich zum Zersetzen der Zinkverbindung verdünnter Schwefelsäure zu bedienen und dann mit Aether auszuschütteln, um auch die in Wasser löslichen Antheile zu gewinnen. Nach dem Abdestilliren des Aethers scheiden sich beim Erkalten des Rückstands reichlich Krystalle von Ketipinsäureester aus, die von der braunen Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit verdünntem Alkohol fast vollständig getrennt werden können. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird der noch etwas gelb gefärbte Ketipinsäureester völlig farblos erhalten.

Für die Analyse wurde der wiederholt umkrystallisirte und etwas zerriebene Ester im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet; aus den erhaltenen Resultaten berechnet sich die empirische Formel $C^{10}H^{14}O^6$.

I. 0,1891 gr. Substanz lieferten 0,3608 gr. CO_2 und 0,1000 gr. H_2O
II. 0,1974 gr. » » 0,3790 gr. » 0,1056 gr. »
III. 0,1955 gr. » » 0,3726 gr. » 0,1059 gr. »

	Berechnet auf C_{10} H_{14} O_6	Gefunden I.	II.	III.
C =	52,17 %	52,03	52,33	51,97 %
H =	6,09 »	5,87	5,92	6,64 »

Der Ketipinsäureester schmilzt zwischen 76° und 77° zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt; über 100° erhitzt beginnt er sich zu zersetzen.

Der Ester ist in Aether und Chloroform leicht löslich, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. In reinem Wasser ist er in der Kälte unlöslich, dagegen löst er sich in den wässrigen Lösungen verschiedener anderer Körper, besonders seiner Zersetzungsprodukte. Die Lösungen in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind farblos, diejenigen in Alkohol und Benzol sind gelb; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt.

Der Ketipinsäureester besitzt eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit.

Aus der heiss gesättigten Lösung in Alkohol scheidet er sich beim Erkalten in parallel verwachsenen, flachen Prismen aus, die bisweilen ziemlich lang werden. Sehr charakteristisch sind die Krystalle, die man aus Aether, besonders bei langsamem Verdunsten desselben erhält; dieselben bilden flache, fast rechtwinklige Täfelchen, die eine eigenthümliche, sanduhrförmige Zeichnung zeigen, an der man den Ketipinsäureester selbst in sehr kleinen Quantitäten stets mit Leichtigkeit wieder erkennt. Aehnliche Formen erhält man aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff, doch sind dieselben mehr in die Länge gezogen. Durch freiwilliges Verdunsten einer kalten Lösung in Alkohol oder

Benzol entstehen grosse, kurz prismatische oder dick tafelförmige Krystalle, welche ebenfalls die oben erwähnte Zeichnung zeigen. Dieselben lassen, theilweise schon ohne Lupe, zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse erkennen, deren Anordnung mit der Zeichnung der Krystalle in engstem Zusammenhang steht.

Verhalten des Ketipinsäureesters gegen Wasser und verdünnte Säuren.

Der Ketipinsäureester ist, wie schon erwähnt, in reinem kaltem Wasser ganz unlöslich, bei längerem Kochen damit verharzt er fast vollständig unter Bildung äusserst flüchtiger, stark riechender Produkte. Wird statt Wasser verdünnte Salz- oder Schwefelsäure angewandt, so löst sich der Ester rasch auf und es entstehen nur ganz wenig harzige Produkte. Auch hier bildet sich eine stark riechende Verbindung, die sich in Wasser mit grünlich-gelber Farbe löst. Dieselbe konnte jedoch nicht isolirt werden, da sie selbst mit Aetherdämpfen flüchtig ist; sie wurde später in grösserer Menge auf andere Weise erhalten. Das Hauptprodukt ist eine syrupförmige, äusserst unbeständige Säure, die nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Verhalten gegen kohlensaures Natrium.

Wird Ketipinsäureester mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, so löst er sich darin allmählig ohne bemerkbare Kohlensäureentwicklung mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von Säure scheidet sich bei genügender Concentration eine ölige Säure ab, die sich in mehr Wasser löst. Mittelst Aether erhält man sie daraus als gelben Syrup, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden

kann. Die Säure zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung und verharzt schliesslich vollständig; ebenso unbeständig sind ihre Salze.

Verhalten gegen Baryt- und Kalkwasser.

Barytwasser wirkt in der Kälte auf Ketipinsäure direkt nicht ein, schüttelt man jedoch die ätherische Lösung des letzteren mit Barytwasser, so scheidet sich sofort ein dicker, citrongelber Niederschlag aus, der mit dem Aether eine eigenthümliche Emulsion bildet. Verjagt man den Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbad, so erhält man die Baryumverbindung als grobkörniges Pulver, das, auf diese Weise dargestellt, stets mit kohlensaurem Baryt oder unverändertem Ester verunreinigt ist; um sie für die Analyse rein zu erhalten, wurde auf folgende Weise verfahren:

Zu der in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Scheidetrichter befindlichen ätherischen Lösung des Esters wurde eine filtrirte, kalt gesättigte Lösung von Barythydrat im Ueberschuss zugegeben und dann tüchtig geschüttelt. Der gesammte Niederschlag war dann in dem Aether suspendirt und die wässrige Schicht fast vollkommen klar; nach dem Abfliessenlassen der Letzteren, wurde wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, bis alles überschüssige Barythydrat entfernt war. Der Aether wurde nun von der darin suspendirten Baryumverbindung abfiltrirt, letztere noch einigemal mit heissem Aether ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Die Baryumverbindung ist ein citrongelbes Pulver, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist; Säuren scheiden aus derselben den ursprünglichen Ketipinsäureester wieder aus. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich vollständig, ebenso beim Erhitzen für sich, langsam schon bei

100°. Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen:

I. 0,2381 gr. Substanz lieferten 0,1449 gr. $BaSO_4$
II. 0,3014 gr. » » 0,1832 gr. »

Berechnet auf $C_{10}H_{12}O_6Ba + H_2O$		Gefunden I.	II.
Ba =	35,77 %	35,78	35,74 %

Wie gegen Barytwasser verhält sich der Ketipinsäureester auch gegen Kalkwasser; zur Darstellung der entsprechenden Verbindung wurde wie oben verfahren.

Der Calciumketipinsäureester ist ein weisses Pulver; er ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab. Die krystallisirte Verbindung löst sich viel leichter in Alkohol, als die gefällte und ist auch in Aether sehr leicht löslich. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man sie in Krystallen, die denen des Ketipinsäureesters selbst ausserordentlich gleichen, dieselbe Zeichnung zeigen und nur etwas spitzere Winkel besitzen. An der Luft zerfallen sie sehr rasch in ein feines weisses Pulver. In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht die Calciumverbindung vollkommen der Baryumverbindung; für die Analyse wurde sie wie jene im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I. 0,1983 gr. der gefällten Verbindung gaben 0,0948 gr. $CaSO_4$
II. 0,3324 gr. » krystallisirten » » 0,1568 gr. »
III. 0,1802 gr. » » » » 0,0867 gr. »
IV. 0,2329 gr. » » » » 0,1120 gr. »

Berechnet auf $C_{10}H_{12}O_6Ca + H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
Ca =	13,98 %	14,07	13,87	14,15	14,12 %

Auch mit ganz concentrirter Kali- und Natronlauge gibt Ketipinsäureester Verbindungen, die jedoch leicht löslich und sehr unbeständig sind. Eine ähnliche Verbindung ist ohne Zweifel auch die bei der Darstellung des Ketipinsäureesters erhaltene Zinkverbindung.

Was die Baryum- und Calciumverbindung anbetrifft, so sind dieselben vollkommen analog den von Remsen[1] auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen des Succinylobernsteinsäureesters mit diesen beiden Metallen. Ueber die Art der Bindung des Metalls und besonders über die Rolle des einen, in den Verbindungen enthaltenen Wassermoleküls lässt sich hier wie dort mit Bestimmtheit bis jetzt nichts angeben.

Verhalten gegen concentrirte Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Behandelt man Ketipinsäureester mit bei 0° gesättigter Salzsäure, so findet scheinbar keine Einwirkung statt, in der That ist jedoch ein grosser Theil des Esters in einen Körper von ganz verschiedenen Eigenschaften verwandelt. Um diese Umsetzung möglichst vollständig zu bewerkstelligen, muss man recht fein zerriebenen Ketipinsäureester anwenden und denselben mit der Salzsäure unter häufigem Umschütteln 8—10 Tage lang in der Kälte stehen lassen. Von dem unlöslichen Produkt wird die Salzsäure, nachdem sie zuvor etwas verdünnt wurde, abgesaugt, ersteres mit Wasser gut ausgewaschen und über Schwefelsäure und etwas Kali getrocknet; schliesslich wird es zur Entfernung von etwa

---

[1] Ber. 8, 1409.

unverändert gebliebenem Ester noch einigemal mit Chloroform und Aether ausgekocht.

Man erhält so ein weisses amorphes Pulver, das vollständig chlorfrei ist. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, z. B. in kaltem Wasser, in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin etc., in Aether löst es sich ganz wenig und scheidet sich daraus beim Verdunsten wieder amorph ab. Etwas leichter löst es sich in concentrirter Salzsäure und in Eisessig, aus deren heisser Lösung es sich beim Erkalten ebenfalls wieder als amorphes Pulver abscheidet, doch gelingt dies nur bei Anwendung kleinerer Quantitäten, während bei grösseren stets Zersetzung stattfindet. Die Löslichkeit in all den genannten Flüssigkeiten ist eine weit grössere bei Gegenwart von Verunreinigungen, besonders verhindern seine Zersetzungsprodukte häufig die Abscheidung desselben.

Die Verbindung löst sich in kohlensaurem Natrium unter Kohlensäurentwicklung, beim Ansäuern scheidet sie sich zwar in Folge theilweiser Zersetzung nicht wieder aus, kann der Lösung aber mittelst Aether wieder entzogen werden.

Beim Erhitzen beginnt die Verbindung bei etwa 150° unter Kohlensäurentwicklung sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen; langsam findet die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, rasch beim Erwärmen mit Wasser.

Da eine brauchbare Reinigungsmethode nicht aufgefunden werden konnte, musste für die Analyse das direkt bei der Einwirkung von Salzsäure erhaltene Produkt verwendet werden, das im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die Resultate, die natürlich auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen können, passen am besten auf die Formel $C_n H_n O_n$.

I. 0,2034 gr. Substanz lieferten 0,3115 gr. CO_2 und 0,0625 gr. H_2O
II. 0,2164 gr. » » 0,3327 gr. » 0,0650 gr. »
III. 0,1940 gr. » » 0,2971 gr. » 0,0627 gr. »

	Berechnet auf C_n H_n O_n	Gefunden I.	II.	III.
C =	41,38 %	41,74	41,91	41,73
H =	3,45 »	3,44	3,32	3,60

Obgleich wirkliche Beweise bis jetzt nicht vorliegen, lässt sich immerhin mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Verbindung die wahre Formel $C_6 H_6 O_6$ zukommt, und dass dieselbe die freie Ketipinsäure ist. Die Bildung derselben liesse sich nach folgender Gleichung denken:

$$C_{10} H_{14} O_6 + 2 H_2 O = C_6 H_6 O_6 + 2 C_2 H_5 OH$$

Alle Versuche, Salze der Säure darzustellen, scheiterten an der grossen Unbeständigkeit derselben. Die meisten Salze sind in Wasser leichtlöslich; am schwerlöslichsten ist das Silbersalz, das man erhält, wenn man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und dann Silbernitrat zusetzt. Hat man hiebei rasch genug gearbeitet, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der selbst im Dunkeln sehr unbeständig ist. Bei wiederholten Versuchen gelang es nicht, ein analysirbares Produkt zu erhalten.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich die Säure beim Erhitzen für sich über 150° unter Kohlensäureentwicklung. Dabei bildet sich neben kohligen Rückständen eine sehr leicht flüchtige, grünlichgelbe Flüssigkeit von eigenthümlich scharfem Geruch, der lebhaft an Chinon erinnert. Bei der Destillation geht dieselbe fast vollständig zwischen 78° und 79° über.

Das analoge Verhalten der Succinylobernsteinsäure[1] lässt hier sehr interessante Produkte erwarten.

---

[1] Hermann, Ann. 211. 322.

Bromwasserstoffsäure wirkt im Allgemeinen wie Salzsäure auf den Ketipinsäureester, doch ist das entstehende Produkt nie ganz bromfrei zu erhalten.

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Ketipinsäureester ist ähnlich der von Salzsäure: der Ester löst sich in der Schwefelsäure in der Kälte rasch vollständig mit gelber Farbe auf.

Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde sie unter Umrühren vorsichtig in Eiswasser eingetragen. Es entstand zuerst eine wenig trübe Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein weisser flockiger Körper abschied. Derselbe war unveränderter Ketipinsäureester, dessen Menge etwa die Hälfte der angewandten betrug. Durch Ausschütteln der davon abfiltrirten Lösung mit Aether wurde ein gelbes schmieriges Produkt erhalten; dasselbe wurde mit heissem Chloroform behandelt, worin sich ein Theil löste, während ein wenig gefärbtes amorphes Pulver zurückblieb. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten eine kleine Menge einer zweiten Verbindung aus, während die hievon abfiltrirte Mutterlauge ausser öligen Produkten nur noch etwas unveränderten Ketipinsäureester enthielt.

Die in Chloroform völlig unlösliche Verbindung ist ihrem ganzen Verhalten nach identisch mit dem mittelst concentr. Salzsäure erhaltenen Produkt, nur weniger rein.

Die erwähnte zweite Verbindung ist in heissem Chloroform und Benzol leicht, in kaltem fast unlöslich und wird daraus in feinen weissen Nädelchen erhalten, die bei 100° sich zu färben beginnen und bei 115—118° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben lösen sich in kohlensaurem Natron unter Kohlensäureentwicklung und zersetzen sich in dieser Lösung sehr rasch.

Leider gelang es bei späteren Versuchen unter denselben Bedingungen nicht wieder, die genannten Produkte zu erhalten. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in das Eiswasser schied sich nicht wie oben unveränderter Ketipinsäureester ab, sondern ein dickes, gelbes Oel, das in Wasser ziemlich löslich war und die Trennung der übrigen Verbindungen unmöglich machte.

Verhalten gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Um nachzuweisen, dass bei der Einwirkung concentr. Säuren in der That 2 Aethylgruppen abgespalten werden, wurde 1 grm Ketipinsäureester mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und etwas rothem Phosphor am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Das gebildete Jodäthyl wurde möglichst vollständig abdestillirt und in einem tarirten Kölbchen aufgefangen. Die Menge desselben betrug 1,25 grm; die Theorie verlangt 1,4 grm.

Aus dem noch einige Stunden im Wasserbad erhitzten Rückstand konnte weder durch Destillation mit Wasserdämpfen, noch durch Ausschütteln mit Aether ein Reaktionsprodukt isolirt werden. Beim Eindampfen schied sich eine kleine Quantität goldgelber, glänzender Blättchen ab, die sich jedoch bei weiterer Concentration zersetzten.

Verhalten gegen Brom.

Lässt man zu einer Lösung von Ketipinsäureester in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel unter sorgfältigem Abkühlen langsam zufliessen, so verschwindet so lange jeder Tropfen sofort, bis genau die vier Atomen entsprechende Menge Brom zugesetzt ist. Dabei entweicht keine Spur von Bromwasserstoff; derselbe entwickelt sich jedoch reichlich, sobald das Reaktionsgefäss aus dem Eiswasser herausgenommen

wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum bleibt ein gelber Syrup zurück, der weder in einer Kältemischung, noch durch längeres Verbleiben im Vacuum zur Krystallisation gebracht werden kann.

Löst man denselben wieder auf, versetzt die Lösung mit überschüssigem Brom und lässt damit einige Zeit in der Kälte stehen, so scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge eines krystallisirten Produktes aus. Dasselbe besteht aus zwei Verbindungen, die durch Schwefelkohlenstoff getrennt, aber auch leicht einzeln dargestellt werden können.

Versetzt man die Lösung des Ketipinsäureesters in Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung direkt mit überschüssigem Brom und lässt dieselbe 12 Stunden in der Kälte stehen, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen; die Mutterlauge enthält höchstens noch Spuren davon. Dieses Produkt ist eine einheitliche Verbindung; durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man dieselbe vollkommen rein und farblos in grossen durchsichtigen Krystallen, die meist dicktaflig ausgebildet sind.

Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff auch in der Wärme sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in Chloroform und sehr leicht in Wasser. In kohlensaurem Natron löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung; die Lösung zersetzt sich rasch unter Bildung von Bromnatrium, wird sie jedoch sofort mit Salpetersäure angesäuert, so erhält man mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Beim Erhitzen beginnt sie sich bei 70° zu zersetzen; selbst bei längerem Aufbewahren unter Lichtabschluss tritt allmählig Zersetzung ein.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, die erhaltenen Resultate ergaben die Formel $C_8 H_8 O_6 Br_2$.

I. 0,2824 gr. Substanz gaben 0,2756 gr. CO_2 und 0,0555 gr. H_2O
II. 0,2595 gr. » » 0,2525 gr. » 0,0567 gr. »

Berechnet auf $C_8 H_8 O_6 Br_2$		Gefunden I.	II.
C =	26,66 %	26,63	26,55 %
H =	2,22 »	2,19	2,42 »

I. 0,2223 gr. Substanz gaben 0,2288 gr. Ag Br und 0,0023 gr. Ag
II. 0,2112 gr. » » 0,2139 gr. » 0,0031 gr. »

Berechnet auf $C_8 H_8 O_6 Br_2$		Gefunden I.	II.
Br =	44,44 %	44,58	44,18 %

Die Einwirkung von Brom auf Ketipinsäureester findet ohne Zweifel in der Weise statt, dass sich wie bei Aceton und bei Acetessigester zuerst ein Additionsprodukt, und zwar mit 4 Atomen Brom, bildet. Dieses lagert sich mit Leichtigkeit um in ein Substitutionsprodukt und Bromwasserstoff, welch letzterer gleichzeitig auf den Ester verseifend einwirkt. Der Umstand, dass nur ein Aethyl abgespalten wird, ist möglicherweise durch die Stellung der Bromatome bedingt.

In Gleichungen ausgedrückt, wäre der Verlauf der Reaktion folgender:

$$C_4 H_4 O_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ COOC_2 H_5 \end{cases} + 4\ Br =$$

$$C_4 H_2 Br_2 O_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ COOC_2 H_5 \end{cases} + 2\ H\ Br$$

$$C_4 H_2 Br_2 O_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ COOC_2 H_5 \end{cases} + H\ Br =$$

$$C_4 H_2 Br_2 O_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ COOH \end{cases} + C_2 H_5 Br$$

In der Wärme verläuft die Einwirkung von Brom auf Ketipinsäureester ebenfalls fast quantitativ unter ausschliesslicher Bildung einer zweiten Bromverbindung.

In die am Rückflusskühler zum Sieden erhitzte Lösung des Ketipinsäureesters in Schwefelkohlenstoff lässt man so

lange Bromlösung zutropfen, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet und keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht. Zur Entfernung des überschüssigen Broms wird das Lösungsmittel theilweise abdestillirt, aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein dicker Krystallbrei ab, der von der Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff befreit wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch eine kleine Quantität desselben Produktes erhalten.

Aus heissem Schwefelkohlenstoff, in welchem die Verbindung leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten in feinen gelben Nadeln; bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man glänzende, durchsichtige Prismen, die bisweilen ebenfalls die für den Ketipinsäureester so charakteristische Zeichnung erkennen lassen. In Wasser ist die Verbindung vollkommen unlöslich, kohlensaures Natron wirkt in der Kälte nicht darauf ein. Sie zeichnet sich gegenüber der andern Bromverbindung durch grosse Beständigkeit aus; sie schmilzt constant bei 119° und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern unzersetzt sublimiren. Da sie schon bei 100° etwas flüchtig ist, wurde die Substanz für die Analyse im Vacuum getrocknet; die erhaltenen Zahlen ergeben die Formel $C_{10} H_{10} O_6 Br_4$.

I. 0,2606 gr. Substanz lieferten 0,2100 gr. CO_2 und 0,0542 gr. H_2O
II. 0,2934 gr. » » 0,2323 gr. » 0,0517 gr. »

Berechnet auf $C_{10} H_{10} O_6 Br_4$		Gefunden I.	II.
C =	21,97 %	21,98	21,61 %
H =	1,83 »	2,30	1,98 »

I. 0,2266 gr. Substanz lieferten 0,3069 gr. Ag Br und 0,0038 gr. Ag
II. 0,2146 gr. » » 0,2937 gr. » 0,0008 gr. »

Berechnet auf $C_{10} H_{10} O_6 Br_4$		Gefunden I.	II.
Br =	58,60 %	58,87	58,52 %

In der Wärme werden also im Ketipinsäureester 4 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 8\,Br = C_6Br_4O_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 4\,HBr$$

Eine Verseifung des Esters durch die gebildete Bromwasserstoffsäure findet hier nicht statt, da einerseits letztere sofort weggeht und andererseits die erhaltene Verbindung so beständig ist.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin wirkt auf Ketipinsäureester sehr leicht ein.

Wird zu der ätherischen Lösung des Esters die berechnete Menge Phenylhydrazin zugesetzt, dann der Aether abdestillirt und der syrupförmige Rückstand im Wasserbad erwärmt, so beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung einer festen Substanz. Die Masse wird rasch ganz fest; beim Auskochen derselben mit Aether bleibt ein Theil ungelöst. Wird die ätherische Lösung noch einmal wie oben behandelt, so erhält man ein zweites Quantum der unlöslichen Verbindung. Die Operation kann noch einigemal wiederholt werden, man erhält dann jedoch neben obiger Verbindung noch andere Produkte.

Die erhaltene Phenylhydrazinverbindung ist in Aether ganz unlöslich, in heissem Alkohol schwerlöslich; zur Reinigung wird sie am besten aus Chloroform umkrystallisirt, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich ist. Man gewinnt sie so in feinen verfilzten Nadeln von hellgelber Farbe, die zwischen 160° und 180° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknete Substanz verwendet.

0,1723 gr. Substanz gaben 0,4069 gr. CO_2 und 0,0952 gr. H_2O
0,2039 gr. » » bei 747,7 mm Druck u. 19° 25,8 ccm. N

	Berechnet auf $C_{22} H_{26} O_4 N_4$	Gefunden
C	64,39 %	64,36 %
H	6,34 »	6,15 »
N	13,66 »	14,32 »

Ketipinsäureester verbindet sich also direkt mit 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser entsprechend der Gleichung:

$$C_4 H_4 O_2 : (COOC_2 H_5)_2 + 2\ C_6 H_8 N_2 = (C_6 H_6 N_2)_2 : C_4 H_4 : (COOC_2 H_5)_2 + 2\ H_2 O$$

Die neben dieser Verbindung in den späteren Portionen erhaltenen, bis jetzt nicht weiter untersuchten Produkte sind ohne Zweifel Chinizinderivate, wie solche von Knorr[1] aus Acetessigester und Succinylobernsteinsäureester etc. erhalten worden sind.

Das bei der Darstellung des Ketipinsäureesters in grosser Menge erhaltene, syrupförmige Produkt ist in Wasser löslich, bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar und entwickelt schon bei längerem Aufbewahren Kohlensäure. In seinem Verhalten gegen Reagentien bes. gegen Alkalien zeigt es viele Aehnlichkeit mit dem Ketipinsäureester.

An dieser Stelle möchte ich noch eine Reihe von Versuchen erwähnen, die ich unternommen habe, theils um die günstigsten Versuchsbedingungen festzustellen, theils um über den Verlauf der Reaktion einigen Aufschluss zu erhalten.

---

[1] Ber. 16. 2597; 17. 546. 2032. 2053.

Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen gemacht wurden, ergaben, dass unter 70—80° keine Reaktion eintritt, Aenderungen der Temperatur zwischen 80° und 130° ohne wesentlichen Einfluss selbst auf die Reaktionsdauer sind.

Bei Aenderung des Verhältnisses zwischen Oxaläther und Chloressigäther erhält man dieselben Produkte wie oben, nur in verschiedenen Quantitäten.

Auf Chloressigsäureester allein wirkt Zink äusserlich ähnlich ein, wie auf das Gemenge; unter den dabei erhaltenen Produkten befindet sich keine Spur von Ketipinsäureester.

Oxaläther allein reagirt mit Zink nicht.

Beim Erhitzen von Oxalsäuremethylester und Chloressigsäuremethylester mit Zink trat selbst bei 130° keine Reaktion ein.

Oxalsäuremethylester und Chloressigsäureäthylester geben, wenn auch langsamer, ein dem aus den beiden Aethylestern erhaltenen völlig gleiches Reaktionsprodukt, das wie oben behandelt wurde. Man erhält ebenfalls neben einem syrupförmigen, ein krystallisirtes Produkt, das jedoch ein Gemenge zweier von Ketipinsäureester ganz verschiedener Verbindungen ist.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen dieselben grosse Aehnlichkeit mit dem Ketipinsäureester, sind jedoch weit unbeständiger als dieser. Mittels Alkohol gelang es dieselben zu trennen, wobei jedoch der grösste Theil durch Zersetzung verloren ging.

Die in Alkohol schwer lösliche Verbindung krystallisirt in dünnen Blättchen, die bei 110° schmelzen; die leichter lösliche krystallisirt in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 72°.

Für die Analyse reichten die geringen Mengen beider nicht aus.

Schlusswort.

Die bei der Einwirkung von Chloressigsäureester und Zink auf Oxalsäureester neben andern entstehende Verbindung $C_{10}H_{14}O_6$ lässt sich, wie schon zu Anfang dieser Arbeit bemerkt, als neutraler Aethylester einer zweibasischen Diketonsäure, der Diketoadipinsäure, auffassen.

Der chemische Charakter dieser Verbindung ist nicht leicht festzustellen; sie besitzt zwar keine entschieden saure Eigenschaften, gibt aber mit Alkalien salzartige Verbindungen. Gerade diese sind es jedoch, die durch ihre Aehnlichkeit mit Derivaten des Succinylobernsteinsäureesters darauf hinweisen, dem vorliegenden Produkte eine analoge Konstitution zuzuschreiben.

Diese Auffassung steht mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindung vollkommen im Einklang; sie wird gestützt durch das Verhalten derselben gegen concentrirte Säuren, speziell Jodwasserstoffsäure, einerseits, und gegen Phenylhydrazin andererseits. Aus dem Verhalten gegen Brom geht ferner hervor, dass die Verbindung vier leicht substituirbare Wasserstoffatome enthält.

Allen den genannten Bedingungen, besonders auch der Bildung des Ketipinsäureesters, tragen die folgenden beiden Formeln am besten Rechnung:

I. $C_2H_5OOC-\overset{1}{C}(H_2)-\overset{2}{C}(O)-\overset{3}{C}(O)-\overset{4}{C}(H_2)-COOC_2H_5$

II. $C_2H_5OOC-\overset{1}{C}(O)-\overset{2}{C}(H_2)-\overset{3}{C}(O)-\overset{4}{C}(H_2)-COOC_2H_5$

Ob in der That eine derselben und welche die richtige ist, muss vorerst dahin gestellt bleiben, da alle zur Entscheidung dieser Fragen bisher angestellten Versuche zu keinem Resultate führten.

Die Ketipinsäure ist nach diesen Formeln eine Diketonsäure, die sich von der normalen Adipinsäure in der Weise ableitet, dass in derselben zwei Methylengruppen (— CH^2 —) in 2 : 3 oder 1 : 3 Stellung durch Carbonylgruppen (— CO —) ersetzt sind. Sie steht demnach in naher Beziehung zur Dioxyweinsäure [1]:

$$\begin{array}{c} HOOC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH \end{array}$$

die sich in gleicher Weise von der Bernsteinsäure ableitet, während sie in anderer Hinsicht sich zunächst an die Acetondicarbonsäure [2]

$$\begin{array}{c} HOOC-\underset{\underset{H_2}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H_2}{\|}}{C}-COOH \end{array}$$

anschliesst.

Das Verhältniss zum Succinylobernsteinsäureester [3] bedarf wohl keiner weiteren Erklärung; die Aehnlichkeit der beiden Verbindungen erstreckt sich bis auf die Bildung derselben, wie aus folgenden Formeln leicht ersichtlich ist:

Succinylobernsteinsäureester

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overline{|H|} \\ \overline{C_2H_5O}\,\Big|\; OC-CH_2-\overline{CH}-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad \vdots \\ C_2H_5OOC-\overline{CH}-CH_2-CO\,\Big|\,\overline{OC_2H_5} \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overline{|H|} \end{array}$$

Ketipinsäureester

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} \overline{|OC_2H_5|}\;\overline{|Cl|} \\ \quad CO\ldots CH_2-COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CO\ldots CH_2-COOC_2H_5 \\ \overline{|OC_2H_5|}\;\overline{|Cl|} \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} \overline{|Cl|}\;\overline{|OC_2H_5|} \\ \quad CH_2\ldots CO-COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CO\ldots CH_2-COOC_2H_5 \\ \overline{|OC_2H_5|}\;\overline{|Cl|} \end{array}$$

---

1 Kekulé, Ann. 221. 247.

2 Pechmann, Ber. 17. 2542 etc.

3 Fehling, Ann. 49. 192. Herrmann, Ann. 211. 306 etc.

Ohne Zweifel entsteht bei der Reaktion auch die entsprechende, aus gleichen Molekülen Oxaläther und Chloressigäther gebildete Verbindung:

$$C_2H_5OOC—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

sie ist vielleicht in dem neben Ketipinsäureester erhaltenen syrupförmigen Produkt enthalten, wenigstens sprechen verschiedene Umstände dafür, dass dieses ebenfalls ein Ketonsäureester oder ein Gemenge solcher ist.

Was schliesslich den Verlauf der Reaktion betrifft, so lässt sich hierüber vorerst, wie leicht einzusehen, eine begründete Ansicht nicht aufstellen; ich möchte jedoch nicht versäumen, hier nochmals auf die interessanten Beziehungen dieser Reaktion zu der Synthese der Diäthoxalsäure einerseits und der Synthese des Acetessigesters und Succinylobernsteinsäureesters andererseits hinzudeuten.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit, Carl Friedrich Daimler, wurde am 18. September 1863 als Sohn des Kaufmanns Carl Daimler zu Stuttgart geboren. Er besuchte das dortige Realgymnasium und verliess dasselbe im Herbst 1879 mit dem Zeugniss über Befähigung zum einjähr. freiw. Dienst, um in das Geschäft seines Vaters einzutreten. Vom Herbst 1881 ab studierte er am Polytechnikum in Stuttgart Chemie, nachdem er sich zuvor als Hospitant und durch Privatstunden die nöthigen Vorkenntnisse erworben hatte. Im Herbst 1883 bezog er die Universität Strassburg, der er 6 Semester angehörte.

Während seiner Studienzeit genoss er den Unterricht der Herren Professoren und Docenten:

Fehling, Hell, Marx, Zech, Eck, Ahles, Jäger, Gantter, Häussermann, Urech, Brodbeck in Stuttgart;

Fittig, Kundt, Bücking, Rose, Wolff in Strassburg.

Allen seinen hochverehrten Lehrern ist er zu innigem Danke verpflichtet.